

Method of manufacturing alkali peroxide bleached thermochemical pulp or ground pulp

Patent number: SE439940 **Also published as:**
Publication date: 1985-07-08  **SE7910281 (L)**
Inventor: HOOK J E; LUNDAHL H T; AKERLUND S G
Applicant: EKA AB (SE)
Classification:
- **International:** D21C11/00
- **european:**
Application number: SE19790010281 19791213
Priority number(s): SE19790010281 19791213

[Report a data error here](#)

Abstract of SE439940

During the manufacturing of bleached, mechanic pulp the pulp is led, after defibration (1) to a pulp drying machine (3), a bleaching tower (7), a place of screening (9) and a dehydrator (10). Waste from the pulp drying machine (3) is divided in a semi-permeable membrane device (4) in a concentrate (5) containing high-molecular substances and a permeate (6) containing low-molecular substances as well as unused bleaching-agent. The concentrate (5) is led away and destroyed whilst the permeate (6) is recirculated to the process, e.g. to the bleaching tower (7). The bleaching chemicals (2) are added to the defibration (1) as well as fresh water (12). The screening backwater (8) is used in the normal manner in order to stop the concentration of pulp. Through the harmful, high-molecular substances being eliminated as a concentrate the use of fresh water can be reduced down to the corresponding amount and the back water system almost completely eliminated. Environmental waste is reduced to a minimum. The process is also suitable for the fabrication of ground wood

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

SVERIGE

(12) UTLÄGGNINGSSKRIFT

[B] (21) 7910281-0

(19) SE

(51) Internationell klass 4 D21C 11/00



PATENTVERKET

(44) Ansökan utlagd och utläggningsskriften publicerad 85-07-08
(41) Ansökan allmänt tillgänglig 81-06-14
(22) Patentansökan inkom 79-12-13
(24) Lopdag 79-12-13
(62) Stamansökins nummer
(86) Internationell ingivningsdag
(86) Ingivningsdag för ansökan om europeiskt patent
(30) Prioritetsuppgifter

(11) Publiceringsnummer 439 940

Ansökan inkommen som
 svensk patentansökan
 fullständig internationell patentansökan med nummer
 omvandlad europeisk patentansökan med nummer

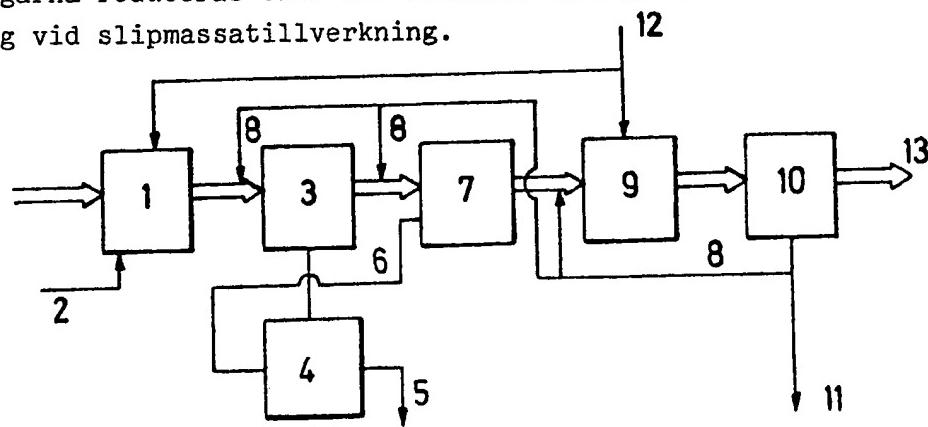
(71) Sökande EKA AB, 445 01 Surte SE
(72) Uppfinnare J E. Höök, H T. Lundahl, S G. Åkerlund, Lilla Edet, Billdal, Sollentuna
(74) Ombud H Albinhs patentbyrå AB
(54) Benämning Sätt vid tillverkning av alkalisk peroxidblekt termokemisk massa eller slipmassa

(56) Anförda publikationer: SE 7801813-2, SE 7200185-0, SE 363 650

Andra publikationer: Svensk papperstidning nr 5 (1979) pag 119-123.

(57) Sammandrag:

Vid framställning av blekt, mekanisk massa ledes massan efter defibreringen (1) till en avvattnare (3), ett blektorn (7), ett sileri (9) och en urvattnare (10). Avluten från avvattnaren (3) uppdelas i en semipermeabel membrananordning (4) i ett koncentrat (5) innehållande högmolekylära substanser och ett permeat (6) innehållande lågmolekylära substanser samt oförbrukade blekmedel. Koncentratet (5) bortledes och destrueras medan permeatet (6) återcirkuleras till processen, exempelvis till blektornet (7). Blekkemikalier (2) tillsättes till defibreringen (1) liksom färskvatten (12). Sileribakvattnet (8) användes på vanligt sätt för att inställa massakoncentrationen. Genom att de skadliga, högmolekylära substanserna avlägsnas som ett koncentrat kan färskvattenförbrukningen minskas ner till motsvarande mängd och bakvattensystemet nästan helt slutas. Miljöföroreningarna reduceras till ett minimum. Processen är även tillämplig vid slipmassatillverkning.



7910281-0

Uppfinningen avser ett sätt vid tillverkning av med alkaliisk peroxidblekt termomekanisk massa eller slipmassa.

Utsläppen av miljöfarliga ämnen samman med blekavlutar från massafabriker har efter hand blivit en allt större föroreningskälla, i och med att tekniken att bleka mekaniska massor till hög ljushet med alkalisk väteperoxid under senare år fått allt större användning. Skälet härtill är först och främst, att genom den höga ljusheten har blekta mekaniska massor kunnat konkurrera med blekta kemiska massor för användningar där massornas styrka ej varit utslagsgivande. Dessutom har samman med bleknings teknikens utveckling även massornas styrkedata kunnat förbättras avsevärt genom blekningen.

Sålunda har det visat sig att en behandling av veden med blekkemikalier vid högt pH före eller under fiberfriläggandet genom defibrering eller slipning påverkat vedens mjukgörning i gynnsam riktning och gjort att fibrerna frilagts i mera oskadat skick. Ett sådant förfarande är exempelvis den så kallade defibratorblekningen, SE-PS7703137, där blekkemikalierna tillsätts i en termomas-saanläggnings första defibreringssteg och där huvuddelen av blekningen även sker i samband med defibreringen. Enligt andra utförings-former sker blekningen separat efter defibreringen, men blekavlut innehållande oförbrukat blekmedel återföres på mer eller mindre komplicerat sätt till själva defibreringssteget, exempelvis såsom beskrivs i den svenska utläggningskriften 363 650 beträffande slipmassa och den svenska utläggningskriften 75 00843-3 beträffande kemimeka-niska massor.

Massor som tillverkats på ovan nämnda sätt har avsevärt bättre egenskaper än motsvarande, icke kemikaliebehandlade massor, men en nackdel är att en betydligt större mängd vedsubstans löses ut ur veden genom behandlingen. Denna vedsubstans samlas i blekeriavlutarna och hamnar så småningom i fabrikernas avloppsvatten.

Tillverkare av blekt mekanisk och kemimekanisk massa ställer därför inför ett besvärligt och med nuvarande teknik svår bemästrat miljöproblem. Förutom att orsaka bekymmer med miljön begränsar de

utlösda vedsubstanserna också möjligheten att utnyttja kvarvarande oförbrukad väteperoxid i blekavluten genom återcirkulation. Om man återcirkulerar för mycket, dvs sluter fabrikens bakvattensystem i allt för stor utsträckning, kommer nämligen en ackumulering av vedsubstanser, harts eller extraktivämnen, att ske i processvattnet. Då såväl dessa som andra av de i bakvattnet förekommande komponenterna är starkt färgade och uppenbarligen oblekbara med peroxid, blir resultatet av ökad slutning en försämrat massaljushet genom återadsorption på massan.

Analyser av bakvattnet visar att de färgade komponenterna till mer än 90 % utgöres av högmolekylära ämnen, t ex högmolekylära extraktivämnen och harts. Denna högmolekylära fraktion utgör ungefär hälften av de i bakvattnet ingående organiska ämnena och den är i stort sett biologiskt onedbrytbar. Föreliggande uppförande grundar sig på att den färgade, biologiskt onedbrytbara fraktionen i avluten består av högmolekylära substanser.

Uppfinningen kännetecknas av att avlut från blekningen ledes till ett semipermeabelt membran där den separeras i ett koncentrat innehållande högmolekylära substanser, som bortledes, och ett permeat innehållande lågmolekylära substanser och oförbrukade blekmedel, som återcirkuleras till processen.

Det är känt sedan länge att man kan separera komponenter med olika molekylvikt från varandra genom att låta lösningarna passera genom olika typer av semipermeabla membran. Separationseffekten grundar sig på att membranet har hål eller porer som medger molekyler mindre än en viss storlek att passera, men som utesätter större molekyler. Eftersom förhållandena vid molekylnas passage genom porerna är komplicerade, brukar membranens prestanda icke anges som funktion av molekyldiametrar och pordiametrar utan man anger som membranets "cut off" den minsta molekylvikt som icke kan passera. Detta innebär att ett och samma membran kan uppvisa variation i cut off data för olika molekylslag beroende på molekylnas geometri.

Membranets cut off eller täthet påverkar också en annan viktig teknisk parameter, nämligen det tryck som erfordras för att pressa lösningsmedlet genom membranet. Självfallet krävs högre tryck med lägre cut off eller med tätare membran. Man brukar för mycket tätta membran som kräver tryck större än ca 20 bar beteckna processen omvänt osmos, RO och för tryckfall mellan 5 och 20 bar ultrafiltrering, UF.

Det avgörande för membranteknikens användning i fabriks-

processer har varit, att det utvecklats membran tillräckligt motståndskraftiga för att stå emot de aggressiva miljöer med avseende på pH och kemikalier som förekommer i massafabrikers avlopp. Det finns också apparatur tillgänglig på marknaden som baserar sig på denna teknik.

Det flöde av lösningsmedel och lågmolekylärt material som passerar membranet betecknas permeat och det betydligt mindre flödet av lösningsmedel och kvarhållet högmolekylärt material på membranet kallas koncentrat. Koncentrationsfaktorn definieras som kvoten mellan ingående vätskas volym och koncentratets volym.

I inledningen nämnades att blekeriavloppets högmolekylära del är starkt färgad och att därigenom ett effektivt utnyttjande av restblekmedlet i avluten omöjliggjordes. Det nämnades också att de högmolekylära komponenterna var biologiskt onedbrytbara och därmed omöjliga att behandla i biologiska reningsanläggningar. En ökad kemikaliemodifiering vid massaframställningen för att uppnå bättre massastyrka medför därför oundvikligen ökad miljöpåverkan.

Dessa nackdelar undanröjes på ett effektivt sätt av föreliggande uppfinning, som kännetecknas av att den möjliggör att som blekvätska återanvända permeatet från en membrananläggning inkopplad så att den till membrananläggningen inkommande procesströmmen utgöres av avloppet från bleksteget.

Med uppfinningen nås flera fördelar. För det första kan den i bleklutens kvarvarande peroxiden helt nyttiggöras i bleksteget då de färgade, högmolekylära komponenterna har avlägsnats selektivt. För det andra löses fabrikens miljöproblem med färgade, biologiskt onedbrytbara utsläpp genom att de högmolekylära komponenterna avskiljs som ett koncentrat som lätt kan destrueras, exempelvis genom förbränning. Det har också visat sig möjligt att nyttiggöra vissa delar av koncentratet. För det tredje har det visat sig att de i veden ingående harts- och extraktivämnen avskiljs i koncentratet. Därmed kan man alltså på ett enkelt sätt sluta bakvattensystemet även för fabriker som arbetar med hartsrika vedslag, exempelvis olika arter av tall, som råvara för den mekaniska massaframställningen. Detta har tidigare omöjliggjorts på grund av återadsorption av harts och färgade substanser såväl på massan som på utrustningen för massans vidare förädling. För det fjärde minskas fabrikens färskvattenbehov i samma grad som permeatet återanvändes.

Självfallet kan uppfindingen tillämpas på många olika sätt beroende på typen av fabrik, de lokala betingelserna, kranen på massaljushet och utsläppsnivåer, etc. Gemensamt för alla utföringsformer är emellertid att massan efter det processteg som användes för blekning, defibrör, blektorn eller en kombination av båda, så fullständigt som möjligt befrias från blekav-luten varefter denna ledes till membrananläggningen och där separeras i ett permeat innehållande restperoxid och övrigt lågmolekylärt material och ett koncentrat innehållande högmolekylärt material. Permeatet ledes tillbaka till processen så att dess kemikalieinnehåll nyttiggöres medan koncentratet ledes bort från processen.

Uppfinningen skall beskrivas utförligare i samband med några utföringsexempel och de åtföljande ritningarna, som visar på fig. 1 en principritning av en ultrafiltermodul, fig. 2 UF-moduler sammankopplade till en anläggning, fig. 3 - 5 anläggningar för massatillverkning enligt uppfindingen, och fig. 6 tornblekning enligt uppfindingen.

För körföringen användes en UF-anläggning av typ Ultrasep ® tillverkad av DDS-Eka. Uppfinningen är emellertid icke begränsad till UF-membran med sina specifika cut off data och koncentrationsförhållanden, utan även andra membran av RO- eller UF-typ, precoatfilter, dynamiska membran etc. kan likaväl användas.

I försöksanläggningen var membranen utformade som plattor och tillverkade av ett polysulfonmaterial. För att ge mekanisk stabilitet åt de tunna membranen monteras de på perforerade bärare, utformade så att permeatet kan avledas. Membran och bärare monteras växelvis i så kallade moduler, se fig. 1, där modulen i är uppbyggd av skivor av membran och bärare 2 mellan vilka inmatningsströmmen 3 ledes. Permeatet 4 passerar membranen och ledes ut genom dräneringsrör inifrån bärarna medan koncentratet 5 går i en labyrintväg mellan skivorna och ledes ut efter sista skivan.

Fig. 2 visar tre moduler sammankopplade till en reningsanläggning. Avluten 3 tryckes med en pump 6 genom UF-modulen 1 varifrån permeatet 4 bortledes genom röret 7. Koncentratet ledes genom röret 8 tillbaka till det avsmalnande inloppsröret 9 på en punkt efter intaget för pumpen 6. Efteråt i strömningssikten följer nästa modul 1 med sin motsvarande pump 6 och

utlopp 7 och 8. Anläggningen på fig. 2 visas med tre moduler men godtyckligt antal kan givetvis anordnas. Efter hand anrikas avluten mer och mer för att bortgå som koncentrat. Av pumparna 6 bringas det inkommande avloppet att cirkulera med hög strömningshastighet över membranytorna och därigenom undvikas mekanisk igensättning av de fina porerna. Vi har arbetat med en anläggning med en kapacitet av 600 l/h inkommande avlopp och ett koncentrationsförhållande på ca 12. Koncentratströmmen har alltså uppgått till i medeltal 50 l/h och permeatströmmen till 550 l/h. Cut off molekylvikten för membranet är nominellt 1 000 för ligninmaterialet. Massatillverkningen har gjorts i en anläggning för termomekanisk massa av det slag som visas på fig. 3 - 5. I figurerna är icke inritat det sandfilter som är inkopplat omedelbart före UF-anläggningen för att minska halten av suspenderade, fasta partiklar, småfibrer etc.

Som utgångsmaterial användes vedflis av tall, Pinus Silvestris, som i en mängd av 120 kg/h inmatades till defibrören 1 där veden förvärmades och utmatades till malskivorna där även blekkemikalierna tillsattes genom ledningen 2. Vedmaterialet defibrerades till massa under samtidig blekning vid passagen mellan malskivorna, så kallad defibratorblekning, och utmatades med en koncentration av 20 - 35 %. Efter defibreringssteget tillsattes bakvatten till massan i eller omedelbart före pressen 3 varigenom tvättverkningsgraden i pressen förbättrades. Så mycket massavätska utpressades att torrhalten efter pressen blev ca 50 %. Den utpressade vätskan innehållande de tidigare nämnda föroreningarna samt en stor mängd blekmedel behandlades i ultrafiltret 4 där flödet delades upp i ett koncentrat 5 och ett permeat 6. Koncentratflödet uppgick till $0,3 \text{ m}^3/\text{t}$ och permeatflödet till $3,8 \text{ m}^3/\text{t}$.

Den renade permeatströmmen 6 innehållande något lågmolekylärt material och en stor mängd oförbrukad väteperoxid återförenades med massan och leddes till tornet 7. Koncentratet 5 med större delen av hartsämnen och de högmolekylära produkterna bortleddes från processen. I uppehållstornet 7 avpassades massakoncentrationen med sileribakvatten 8 samt uppehållstiden, så att blekningen skedde på optimalt sätt enligt känd teknik. Efter blektornet silades massan i silar 9 och urvattnades i urvattnare 10 och togs ut som relativt torr, blekt massa 11. Överskottet av bakvattnet från urvattnaren 10 bort-

7910281-0

6

leddes genom ledning 11. Färskvatten till defibrör och sileri inleddes från ledning 12.

På fig. 4 visas ett något ändrat utförande, där permeatflödet 6 återleddes till defibrören 1 för att få så hög peroxidkoncentration som möjligt under defibreringen. Med detta kopplingsalternativ fick man dessutom en något bättre total uttvättning av lågmolekylära ämnen ur systemet, medan halten lågmolekylärt material i den korta cirkulationen defibrör 1 - press 3 - UF-filter 4 ökade. Massaljusheten blev möjligent något lägre då peroxidhalten i uppehållstornet 7 minskade, men denna effekt verkade uppvägas av den ovannämnda högre peroxidhalten vid defibreringen.

Vid den tredje körningen som visas på fig. 5 flyttades pressen 3 till omedelbart efter uppehållstornet 7. Avsikten var att få maximal peroxidhalt under såväl defibrering som blekning. Den teoretiska risken att färgat, högmolekylärt material skulle kunna återadsorberas under blekningen i tornet 7 visade sig obefogad, och det var tydligt tillräckligt att det färgade materialet avlägsnades innan massans pH på grund av nedspädning och alkaliförbrukning av vedens sura komponenter sjunkit till under ca 8.

Den totala färskvattensförbrukningen i alla tre utföringsexemplena uppgick till ca $10 \text{ m}^3/\text{t}$ och permeatflödena till mellan $3,5$ och $4,0 \text{ m}^3/\text{t}$.

På samtliga figurer 3 - 5 har motsvarande hänvisningsbeteckningar används.

Under samtliga försök satsades färsk kemikalier motsvarande

H_2O_2	27 kg/t
NaOH, totalt	22 kg/t
Na-vattenglas	38 kg/t
DTPA	4 kg/t.

Väteperoxid och natronlut är räknade som 100 % koncentrat, vattenglaset var handelskvalitet 41° Be ratio 1 ; 3, och komplexbildaren DTPA 40-procentig handelsvara.

KS, kemisk syreförbrukning (COD, Chemical Oxygen Demand) är ett mått på kemisk nedbrytbart material uttryckt som kg/ton massa. BS, biologisk syreförbrukning (BOD, Biological Oxygen Demand) är ett mått på mängden biologiskt nedbrytbart. Kvoten (KS-BS) / KS ger således andelen svårnedbrytbart i förhållande

till den totalt utlösta substansmängden. Generellt gäller att BS främst utgöres av den lågmolekylära fraktionen.

Under försöken bestämdes miljödata i koncentrat-avloppet 5 och bakvattenavloppet 11. Vidare tvättades massan 13 med varmt vatten för att ge bästa möjliga överblick av den totala materialbalansen. Resultaten är sammanfattade i nedanstående tabell 1 och som jämförelseprov har gjorts ett blekförsök med samma kemikaliesatsningar men utan ultrafilter, press och återföring.

T a b e l l 1

Utföringsexempel

<u>jämf. prov</u>		1	2	3
<u>Koncentratavlopp 5</u>				
KS	kg/t	-	79	87
BS ₇	kg/t	-	22	24
Svårnedbrytbart	%	-	72	73
Harts (DKM)	kg/t	-	21	22
<u>Bakvattenavlopp samt vatten i massa, 11 + 13</u>				
KS	kg/t	133	52	53
BS ₇	kg/t	70	-	-
Svårnedbrytbart	%	47	-	-
Harts (DKM)	kg/t	25	(4 ^a)	(3 ^a)
<u>Tvättad massa 13</u>				
Harts (DKM)	kg/t	4,8	5,0	4,5
Ljushet, ISO (Freeness, CSF, 340-505 ml)	%	71,8	73,2	74,3
				74,7

a) Ej analyserat, beräknat ur materialbalans.

Ur tabellen framgår att samtliga de tre processalternativen ökar ljusheten. Man får vidare ett hanterbart koncentratflöde innehållande ca 60 % av utlös KS, och som dessutom är markerat anrikat med avseende på biologiskt svårnedbrytbart material. Processen har alltså minskat fabrikens miljöpåverkan och dessutom mängden KS i den färdiga, tvättade massan med ca 50 % under samtidig ökning av ljusheten.

Uppfinningen är givetvis icke begränsad till defibratorblekningsteknik. Fig. 6 visar det allmänna fallet när oblekt

7910281-0

b

massa 14 blandas med blekmedel 2 i en mixer 15, blekes i blektornet 7 och avvattnas i t ex press eller filter 3. Den avskilda blekavluten 16 ledes till ultrafiltret 4 där resterande peroxid frånskiljes från skadliga substanser och återledes genom ledningen 8 till blekprocessen. De färgade substanserna bortgår i koncentratet 5. Ultrafiltrets kapacitet att vid konventionell blekning av granslipmassa avskilja peroxid från färgade substanser i blekavluten illustreras av följande tabell 2, där bakvattnet 16 uttogs från filtret 3 efter blektornet 7 och leddes till membrananläggningen 4.

T a b e l l 2

	Mängd m ³ /t	Peroxidhalt g/l	Peroxidmängd kg/t	Färg kg Pt/t
Bakvatten 16	23	1,05	24,2	41,5
Permeat 8	21	1,0	21,0	9,6
Koncentrat 5	2,0	1,0	2,0	30,6

Med uppföringen kan i princip bakvattensystemet slutas så att endast koncentratavloppet bortledes. Förutsättningen för detta är att all övrig vätska från processen återanvändes och får passera genom ultrafiltret. I de angivna utföringsexemplena har den använda skruvpressen icke arbetat med mer än ca 70 % verkningsgrad, men självfallet kan annan, mera effektiv tvättutrustning och/eller större mängder tvättvätska i form av rent sileribakvatten användas.

Patentkrav

1. Sätt vid tillverkning av med alkalisk peroxidblekt termomekanisk massa eller slipmassa, kännetecknat av att avlut (3) från blekningen ledes till ett semipermeabelt membran (4) där den separeras i ett koncentrat (5) innehållande högmolekylära substanser, som bortledes, och ett permeat (6) innehållande lågmolekylära substanser och oförbrukade blekmedel, som återcirkuleras till processen.

2. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att permeatet (6) återcirkuleras till processen före eller i ett första defibreringssteg.

3. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att blekkemiatrierna (2) tillsättes i det första defibreringssteget (1) och avluten (3) omedelbart efter defibreringen - blekningen avskiljes och ledes till det semipermeabla membranet (4), varifrån det från högmolekylära, skadliga substanser befriade permeatet (6) innehållande oförbrukat blekmedel ledes till ett efter avlutsavskiljningen anordnat uppehållstorn (7), där massa och blekmedel får ytterligare reaktionstid.

4. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att blekkemiatrierna tillsättes i det första defibreringssteget, att massan därefter ledes till ett uppehållstorn (7) för färdig blekning, och att avluten avskiljes efter uppehållstornet och separeras i en membrananläggning (4), varifrån permeatet (6) ledes till det första defibreringssteget.

5. Sätt enligt krav 4, kännetecknat av att permeatet (6) fördelas mellan defibreringssteg (1) och uppehållstorn (7).

6. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att avlut från blekningen av slipmassa ledes till det semipermeabla membranet (4) varifrån permeatet (6) återcirkuleras till processen vid en punkt före blektornet (7).

7. Sätt enligt krav 6, kännetecknat av att permeatet användes som spritsvatten på slipstenarna.

7910281-0

FIG.1

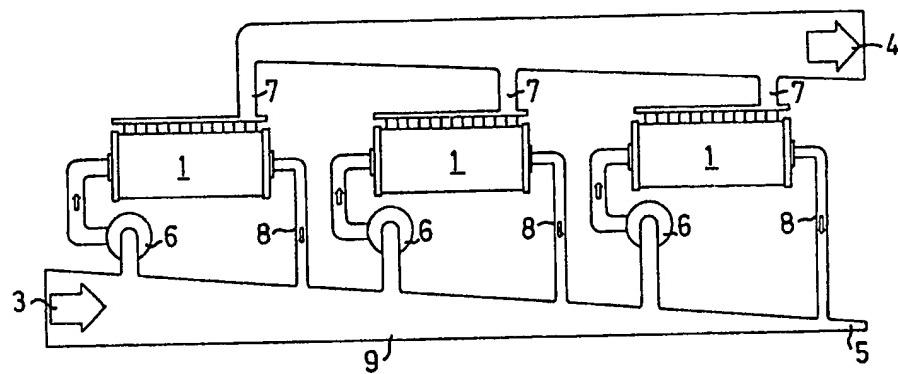
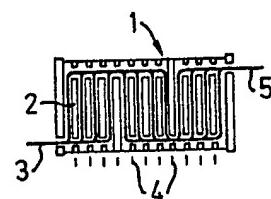


FIG.2

7910281-0

FIG. 3

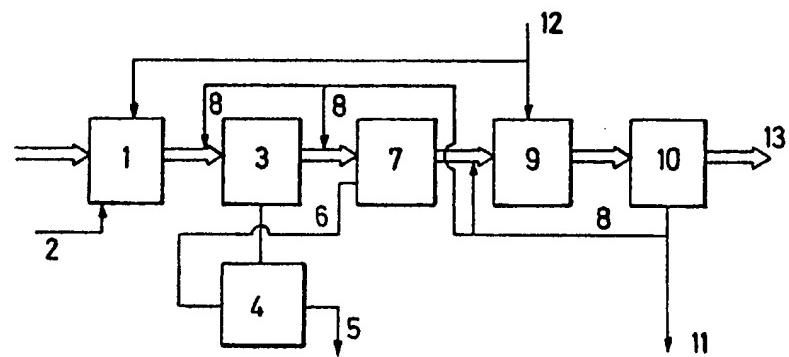
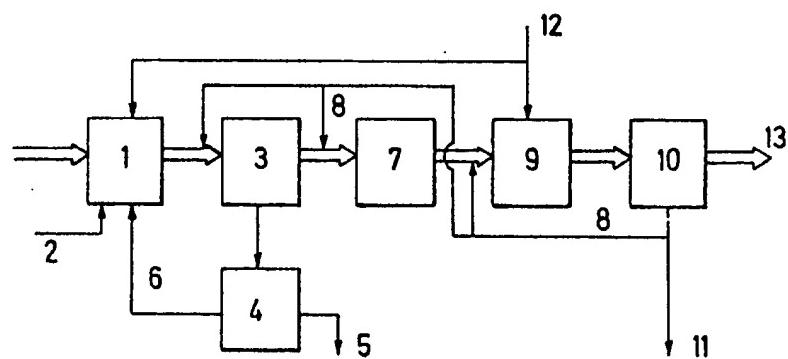


FIG.4



7910281-0

FIG. 5

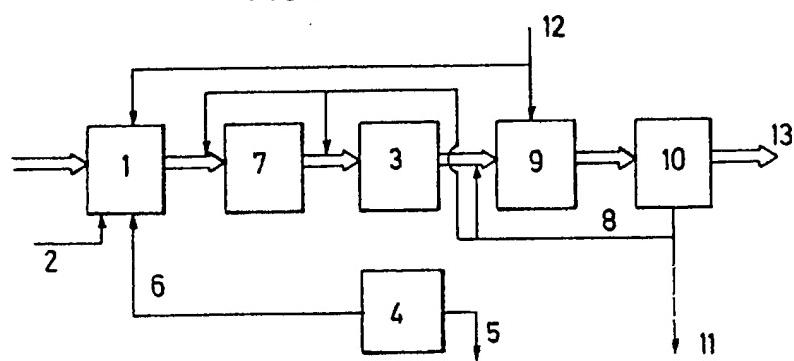


FIG. 6

